

MANUFACTURE OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE RESIN MOLDING

Patent Number: JP4185426

Publication date: 1992-07-02

Inventor(s): HAYASHI TAIRA; others: 04

Applicant(s): NIPPON VALQUA IND LTD

Requested Patent: ■ JP4185426

Application Number: JP19900314556 19901120

Priority Number(s):

IPC Classification: B29C67/04 ; B29C33/38 ; B29C33/42 ; B29C47/90

EC Classification:

Equivalents: JP2877944B2

Abstract

PURPOSE: To reduce the uneven outer diameter dimensions in the axial direction formed by the own weight of a molded material by disposing a burning mold horizontally in the state of inserting a polytetrafluoroethylene (PTFE) resin paste extrusion molded out of an extruder, and burning while rotating said burning mold.

CONSTITUTION: A burning mold 6 into which a PTFE resin paste extrusion molded product 2 is inserted is moved into a heating oven 8, and both ends of said burning mold 6 are blocked with blank flanges 10 and 12, and mounted on horizontally and rotated on pedestals 22 and 24. Ring sections 18 and 20 engaging with bearings 14 and 16 are formed on both end outer peripheries of the burning mold 6, and the burning mold 6 is rotated in the horizontal direction. As the burning mold 6 is disposed horizontally and burnt while being rotated, and even if a molded product 2 is thermal expanded at the time of burning, the expansion outside its diameter direction is limited by an inner peripheral face of the burning mold 6, and the shrinkage following the curing of a molded product is uniformized to reduce the uneven outer diameter dimensions in the axial direction generated by the own weight of the molded material 2. The burning temperature of the paste extrusion molded material 2 is more than the melting point of PTFE 340-380 deg.C is adequate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-185426

⑪ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)7月2日
B 29 C 67/04 33/38 33/42 47/90		8115-4F 8927-4F 8927-4F 7717-4F	
// B 29 K 27:18		4F	
B 29 L 23:00			審査請求 未請求 請求項の数 8 (全12頁)

④発明の名称 ポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法

②特 願 平2-314556
 ②出 願 平2(1990)11月20日

②発明者 林 平	神奈川県厚木市下荻野1446
②発明者 渡辺 博之	神奈川県足柄上郡山北町向原218-7
②発明者 土屋 章	東京都八王子市台町1-8-5
②発明者 萩原 和夫	神奈川県伊勢原市高森2-13-3
②発明者 菊山 巍	神奈川県厚木市水引2-1-6
①出願人 日本バルカー工業株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
④代理人 弁理士 鈴木 俊一郎	外1名

明細書
乳化液合 → fine powder.

1. 発明の名称

ポリテトラフルオロエチレン樹脂

成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 押出機を用いて、未焼成ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出成形物を得る押出工程と、

この押出成形物を、この成形物の外径寸法より僅かに大きい内径を有する焼成金型内に挿入する挿入工程と、

この押出成形物を焼成金型内に挿入した状態で、この焼成金型を回転させつつ、押出成形物をポリテトラフルオロエチレン樹脂の融点以上の温度で加熱し、前記成形物の外周面を熱膨張により前記焼成金型の内周面に密着させ、その後降温して冷却することにより、押出成形物を焼成する焼成工程と、

この焼成済みのポリテトラフルオロエチレン樹

脂成形品を焼成金型から取り出す工程とを有することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

2) 前記焼成金型の内径 (D) と、未焼成ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出成形物の外径 (d₁) との関係が $1 < D / d_1 \leq 1.2$ であることを特徴とする請求項第1項に記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

3) 押出機から押出された直後の未焼成ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出し成形物をサイジング用ダイによりサイジングした後、該サイジングされた成形物を、前記焼成金型に挿入することを特徴とする請求項第1項または第2項のいずれかに記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

4) 前記焼成金型内周面には、摩擦抵抗の少ない滑り層を有することを特徴とする請求項第1項から第3項のいずれかに記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

5) 前記滑り層は、カーボン層、グラファイト層

またはチッ化ホウ素層である請求項第4項に記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

6) 前記滑り層は、金網により形成してなる請求項第4項に記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

7) 前記滑り層は、金型の内周面を凹凸面とすることにより形成してなる請求項第4項に記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

8) 前記滑り層は、金型の周面に多数の貫通孔を形成することにより形成してなる請求項第4項に記載のポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品の製造方法に関する、さらに詳しくは、寸法のバラツキがなく、またそりのない特に長尺のポリテトラフルオロエチレン樹脂チューブ、ロッド等の成形品を得るための製造方法に関する。

ダ-先端に取付けられたダイから押出され、所定形状の連続した未焼成PTFE樹脂成形品を得ることができる。次に、この未焼成PTFE成形品は、次工程で、長い円筒状の炉体に入るが、ここでは第1段階の約100～250℃の乾燥ゾーンで上記未焼成PTFE樹脂成形品に含まれる押出助剤が除去され、次いでPTFE樹脂の融点以上の温度、たとえば360～380℃の焼成ゾーンで未焼成PTFE樹脂が焼成され、最後に冷却されて、最終的に充分な機械的強度を持った緻密な既焼成PTFE樹脂成形品が得られる。

ところが、特にチューブやロッド等の長尺物を押出成形すると、助剤乾燥後の焼成工程で成形品の外径寸法が不均一になったり、チューブやロッドの断面の真円度が出なくなったり、あるいは上記長尺物が直線状に焼成されず、長さ方向にそりを生じてしまうなどの問題点があった。しかも所望の寸法精度がmm単位で得られないなどの問題点があった。この傾向は特に外径が大きい成形品程著しかった。

発明の技術的背景

ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、周知のように融点(327℃)以上の380℃においても、その溶融粘度が10¹¹ポアズ程度で通常のプラスチックの成形温度における粘度10³～10⁴ポアズに比べてはるかに高い。

そのために、通常のプラスチックの如く、加熱により軟化または流動状態で押出、圧延等を行なうことができない。そこでポリテトラフルオロエチレン樹脂(以下PTFE樹脂)からなるチューブ、ロッド等は、ペースト押出法により行なわれている。

このペースト押出法は、未焼成のPTFE樹脂粉末に室温付近での流動性を与えるために通常ソルベントナフサ、白灯油あるいはトルオール等の押出助剤を配合し、これを円筒状に予備成形し、得られた予備成形品(ビレット)を押出機のシリンドラーに入れ、ラムにより加圧して押出すことにより行なわれる。この押出法によれば、PTFE樹脂粒子が助剤の力をかりて塑性変形し、シリ

このようにして製造された製品は、商品価値を損なうのみならず、このチューブをたとえば钢管内にライニングする場合、以下のような不都合を生じる虞があった。

PTFEライニング钢管の製造方法の一例として、押出成形されたPTFEチューブを钢管内に引込んでライニングする方法がある。この場合、ライニングチューブの外径寸法とライニングされる钢管の内径寸法との間には適切なクリアランスが必要であり、このクリアランスは通常、钢管内径の2%程度が適当である。ところが従来の製造方法で成形されたPTFEチューブは、各部分での径寸法が不均一であったり、チューブ断面の真円度がとれない等の理由に基づいて、このチューブを钢管内に引込むと、钢管内面に対するPTFEチューブの張り代が各部分で異なるため特に長手方向のストップエンドであるフランジのコーナー部に負担がかかり、この部分での損傷が生じやすいという欠点を有すると共に、使用中ライニングチューブが座屈してしまうなどの不具合も生

じ易かった。また、チューブの断面が真円でなく、偏平しているために、それだけ鋼管内に引込むに際しては、ライニングチューブにムリが生じていた。

一方、上述のような不具合の発生を防止する手段として、鋼管内に引込まれたライニングチューブをそのまま電気炉等で加熱して亞を除去する、いわゆるアニール処理が知られている。

しかし、このようなアニール処理を行なうためには、特別設備を必要とし、多大な労力とエネルギーを要し、生産コストの増大を招く虞があった。また、このようなアニール処理によって、得られる成形品に部分的に残留ひずみが発生する虞があり、成形品の機械的強度を低下させる虞があった。

そこで、本発明者らは、前記押出成形法による不具合を一挙に解決し、所望寸法の押出成形品を精度よく、しかも容易かつ低成本で製造し得るPTFE押出成形品の製造方法を開発するに至り、これを既に提案した（特願昭63-238,426号参照）。

この製造方法は、押出機から押出された未焼成

ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出し成形物を、該成形物の外径寸法より僅かに大きい内径を有する焼成金型内に挿入した状態で、焼成と冷却を行ないポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品を製造するものである。

この方法によれば、焼成時に前記押出し成形物が熱膨張したとしても、その径方向外方への膨張は、焼成金型の内周面によって制限され、その後の成形品の冷却に伴なう成形品の収縮が均一となり、軸方向にも外径寸法が一定の所望のPTFE押出成形品を精度良く得ることができる。

ところが、この方法によって成形されたPTFE押出成形品では、成形品の軸方向における外径寸法のばらつきは、従来例に比べて大幅に改善されたが、まだ依然として、約4%（最大外径寸法差を外径寸法で除した値）程度のばらつきが存在している。

本発明者等は、このようなばらつきが依然として存在する理由について、鋭意検討を行なった結果、次のような原因によるものと推定した。

つまり、焼成の降温過程で、焼成管内壁にそれまで熱膨張により圧接していた成形物が、冷却されて収縮し、焼成管内壁から離れ、この瞬間からフリーベーキングの状態になり、成形物の自重が成形物に作用し、成形物の上端から下端にかけてラッパ状の勾配が発生するのではないかと推定している。このような勾配は、特に長尺な成形物ほど生じ易い傾向がある。そのために、外径寸法のばらつきが長手方向に沿って発生するのではないかと推定している。

このような不都合を解消するために、本発明者らは、内部に成形物が収容された焼成管を横置きにして焼成することを試みた。ところが、単に横置きにして焼成すると、軸方向の外径寸法のばらつきが解消される反面、成形物の横断面における偏平度が増大することが判明した。その理由としては、成形物が焼成管内で加熱されて、熱膨張し、焼成管の内壁に圧接する際に、PTFEの融点以上に加熱されるため、その物性値が下がり、成形物断面の頂部部分が自重及び周方向熱応力により、

下方へ垂れ下がることが考えられる。その極端な場合には、単なる断面の偏平度の増大にとどまらず、陥没やクラックが発生し、チューブは破壊に至る虞がある。このような現象は、成形物であるチューブの肉厚が薄い場合またはチューブの外径が大きい場合に発生し易い傾向にある。

発明の目的

本発明は、このような従来の押出成形法によつてPTFE製チューブやロッド等の成形品を製造する際の不具合を一挙に解決するためになされ、所望形状及び所望寸法の押出成形品を、寸法ばらつきが少なく、精度よく、しかも容易かつ低成本で製造し得るPTFE成形品の製造方法を提供することを目的とする。

発明の概要

このような目的を達成するために、本発明に係るPTFE樹脂成形品の製造方法は、押出機を用いて、未焼成ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出成形物を得る押出工程と、

この押出成形物を、この成形物の外径寸法より

僅かに大きい内径を有する焼成金型内に挿入する挿入工程と、

この押出成形物を焼成金型内に挿入した状態で、この焼成金型を回転させつつ、押出成形物をポリテトラフルオロエチレン樹脂の融点以上の温度で加熱し、前記成形物の外周面を熱膨張により前記焼成金型の内周面に密着させ、その後降温して冷却することにより、押出成形物を焼成する焼成工程と、

この焼成済みのポリテトラフルオロエチレン樹脂成形品を焼成金型から取り出す工程とを有することを特徴としている。

本発明では、押出機から押出された直後の未焼成ポリテトラフルオロエチレン樹脂ペースト押出し成形物をサイシング用ダイによりサイシングした後、該サイシングされた成形物を、前記焼成金型に挿入するようにしても良い。なお、本発明において、「サイシング」とは、押出機のダイから押出された成形物をより細い内径を有するダイに通過させることによって、より細い内径を有する

可能になる。

発明の具体的説明

以下、本発明を図面に示す実施例に基づき説明する。

第1～4図は本発明の一実施例に係るPTFE樹脂成形品の製造方法の各工程を示す概略断面図。第5図は本発明の他の実施例に係るPTFE樹脂成形品の製造方法を示す概略断面図、第6～9図は本発明の他の実施例で用いる焼成金型の要部断面図、第10図は本発明のさらにその他の実施例で用いる焼成金型の要部斜視図である。

第1～4図に示す本発明の実施例は、チューブ形状のPTFE樹脂成形品を製造する場合を示している。なお、本実施例では、未焼成PTFEチューブを上方に押出するいわゆる上方押出の例であるが、本発明では、これに限定されることなくたとえばPTFEチューブを下方へ押出することもできる。

本発明方法では、まず、未焼成のPTFE樹脂粉末に室温付近での流動性を与えるために、ソル

成形物を得ることを言う。

本発明では、焼成金型内周面は、摩擦抵抗の少ない滑り層を有するようにしても良い。

このような本発明に係るPTFE樹脂成形品の製造方法によれば、押出機から押出されたPTFE樹脂ペースト押出成形物を、焼成金型内に挿入した状態で、焼成金型を水平に配置し、この焼成金型を回転させつつ、焼成するようにしているので、焼成時に成形物が熱膨張したとしても、その径方向外方の膨張は焼成金型の内周面によって制限され、その後の成形品の冷却に伴う成形品の収縮が均一となり、しかも、収縮に際して金型が水平に配置してあるので、成形物の自重による軸方向の外径寸法のばらつきは少なくなる。また、焼成金型を回転させているので、水平に配置してある成形物の頂部が自重などにより陥没することなく、成形物断面の真円度が低下することもない。したがって、軸方向にも外径寸法が一定な所望形状及び所望寸法のPTFE樹脂成形品を、精度良くしかも容易かつ低成本で製造することが

ペントナフサ、白灯油あるいはトルオール等の押出助剤を配合し、これを筒状もしくは柱状に予備成形して予備成形品を得る。予備成形品を得るためにPTFE樹脂粉末の粒径は、特に限定されないが、好ましくは平均一次粒径0.05～1.0μの微細粉末であって、これが二次粒子を形成して凝聚粒子となつたいわゆるPTFEファインパウダーである。

次に、この予備成形品を押出機のシリンダーに入れ、ラムにより加圧して、たとえば第1図に示すように、押出機のダイ1よりチューブ状に押出成形する。その際に、本実施例では、押出されたチューブ状の未焼成PTFE樹脂ペースト押出し成形物2の先端部にフック3を保持し、このフック3をワイヤ4および滑車5により引き上げることにより、ペースト押出し成形物2の押出成形をスムーズにしている。

本発明では、押出機のダイ1より押出された未焼成PTFE樹脂ペースト押出し成形物2は、この成形物2の外径d₁より僅かに大きい内径Dを有

する焼成金型 6 内に挿入される。焼成金型 6 の内径 D は、その後の工程でベースト押出し成形物 2 を焼成する際に、この成形物 2 が径方向外方に膨張し、焼成金型 6 の内周面に圧接するように決定される。焼成金型 6 の内径 D と、ベースト押出し成形物 2 の外径 d_1 とは、次の関係式で表わせる範囲にあることが好ましい。

$$1 < D / d_1 \leq 1.2$$

また、焼成金型 6 を構成する管体は、薄肉の金属製シームレス管が好ましい。シームレス管が好ましいのは、作業性向上のためと、焼成金型 6 内の焼成される P T F E 樹脂成形品の外観に悪影響を与えないためとである。なお、金屬製シームレス管の内でもステンレス製シームレス管が好ましい。

このような焼成金型 6 内に P T F E 樹脂ベースト押出し成形物 2 を長手方向に沿って挿入した後に、第 2 図に示すように、焼成金型 6 の下端とガイド 1 との間の位置するベースト押出し成形物 2 を切断する。そして、フック 3 とワイヤ 4 との保止

ベースト押出し成形物 2 中に含まれる押出助剤を乾燥除去させる。このような乾燥除去工程は 100 ~ 250 ℃ 程度の温度で加熱することにより行なわれるが、焼成と同時に行なっても良いが、別工程で行なうようにしても良い。

ベースト押出し成形物 2 の焼成温度は、P T F E の融点 (327 ℃) 以上の温度で、通常 340 ~ 380 ℃ が適当である。また、焼成時間は 2 ~ 6 時間が好ましい。また、焼成金型 6 の回転速度は、焼成される成形物の種類により異なるが、約 1 ~ 50 rpm 程度が好ましい。また、加熱温度に依存して回転速度を変化させるようにしてもよい。

このような焼成工程において、焼成中のベースト押出し成形物 2 は、径方向外方にも長手方向にも膨張するが、径方向外方には焼成金型 6 が存在し、この焼成金型 6 により成形物 2 の膨張が制限され、成形物 2 の外周面と焼成金型 6 の内周面とは圧接状態となる。すなわち、焼成中の成形物 2 の外径 d_2 は、焼成金型 6 の内径 D に等しくなる ($d_2 = D$)。この場合、焼成金型 6 は金属製であ

るを外し、フック 3 を移動手段 7 に保止し、この移動手段 7 によりベースト押出し成形物 2 と焼成金型 6 とを保持する。

次に、この移動手段 7 により、ベースト押出し成形物 2 が挿入された焼成金型 6 を第 3 図に示すような加熱炉 8 内に移動させ、この焼成金型 6 の両端を盲フランジ 10, 12 で閉塞し、架台 22, 24 上に水平にしかも回転自在に接着する。焼成金型 6 の両端外周には、軸受け 14, 16 に保合するリング部 18, 20 が形成しており、この軸受け 14, 16 により、加熱炉 8 内の焼成金型 6 が水平方向で回転自在になっている。

このように配置してある焼成金型 6 を強制的に回転させるため、一方の盲フランジ 12 には、駆動軸 26 が連結しており、この駆動軸 26 は、モータ 30 及び減速装置 28 により回転駆動されるようになっている。

このような状態で、焼成金型 6 を回転させつつ、加熱炉 8 内の温度を上昇させ、焼成金型 6 内のベースト押出し成形物 2 を焼成するが、その前に

るから、その熱膨張は、成形物 2 の熱膨張に比べ無視できる。したがって、焼成中の成形物 2 は、焼成金型 6 の内周面を押圧し、各部均一な熱応力が付与された状態で膨張している。

また、焼成金型を水平に配置し、この焼成金型を回転させつつ、焼成するようにしているので、焼成時に成形物が熱膨張したとしても、その径方向外方の膨張は焼成金型の内周面によって制限され、その後の成形品の冷却に伴う成形品の収縮が均一となり、しかも、収縮に際して金型が水平に配置してあるので、成形物の自重による軸方向の外径寸法のばらつきは少なくなる。また、焼成金型を回転させているので、水平に配置してある成形物の頂部が自重などにより陥没することなく、成形物断面の真円度が低下することもない。

次に本発明では、焼成された成形物 2 が挿入された焼成金型 6 を成形物 2 がその強度を回復するまで回転しつつ冷却する。この場合には、焼成後そのまま電気炉 8 内で成形物 2 を冷却しても良いが、焼成後直ちに電気炉 8 から成形物 2 を焼成金

型6と共に取り出して冷却するようにしても良い。PTFEの融点以下まで冷却すると、焼成された成形物は、収縮を開始し、熱応力が徐々に解除され、やがて焼成金型6の内径Dよりも小さい外径d₁を有するPTFE樹脂成形品2aが得られる。この最終製品としてのPTFE樹脂成形品2aの外径d₁は、未焼成のPTFE樹脂ペースト押出し成形物2の外径d₁と、焼成金型6の内径Dとの比D/d₁(クリアランス)、および焼成温度等の種々の要因によって決定される。このような冷却工程の際にも、焼成金型6を水平に配置して回転させることが好ましい。

その後、成形品2aを焼成金型6から取り出す。なお、本発明は、上述した実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば第5図に示すように、押出機のダイ1の端部にサイジング用ダイ11を取り付け、押出機のダイ1から押出された直後の未焼成PTFE樹脂ペースト押出し成形物2をサイジング用ダイ

寸法精度のよい製品が得られる。

また、本発明で用いられる焼成金型6は、第6図に示すように、金型本体6aの内周面に摩擦抵抗の少ない滑り層Sを形成したものであっても良い。

この滑り層Sは、成形物2を焼成あるいは冷却する場合に、この成形物2との摩擦抵抗を低減し、円滑に変位させるためのものである。したがって、この滑り層Sは、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の焼成温度での耐熱性を有し、摺動抵抗の少ないものであればどのようなものでもよいが、例えば、滑り層Sとしては、金型本体6aの内周面に密着されたカーボン層6bを用いても良い。

このような本実施例では、焼成金型6の内周面に滑り層Sを形成しているので、焼成する場合に成形物2が収縮変位しても、両者間に生じる摩擦抵抗は極めて小さなものとなり、成形物2は、滑り層Sに沿って常に円滑に変位することになり、成形物2の径方向外周面が変形することはない。特に、焼成金型6の冷却時初期において、成形物

11でサイジング(縮径)させた後、このサイジングされた成形物2を、成形物2の外径寸法d₁より僅かに大きい内径を有する焼成金型6内に挿入するようにしても良い。このようにサイジング用ダイを通してさせることによって、縮径された成形物2は、焼成金型に入る直後、焼成金型内で外径が回復し、サイジングされた成形物外周面が焼成金型内周面に密接する。そして、この状態で焼成すれば、より高精度のチューブを得ることができる。以下の工程は、第1~4図に示す実施例と同様である。

第5図に示す例では、押出機のダイ1の口径aとサイジング用ダイ11の口径bとの関係は、 $(a-b)/a < 0.3$ であることが好ましい。このように、押出機のダイ1から押出された直後の未焼成PTFE樹脂ペースト押出成形物2をサイジングすると、より径の小さい焼成金型に成形物2を挿入することが可能で、挿入後は未焼成PTFE成形物2の応力回復により、焼成管内面により良く密着し、サイジングしない成形物よりも

2は径方向に収縮すると共に軸方向に膨脹変位するが、焼成金型6の内周面に滑り層Sを形成しているので、この軸方向の膨脹変位によつても、両者間に生じる摩擦抵抗は極めて小さなものとなり、成形物2は、滑り層Sに沿って常に円滑に変位することになり、成形物2の径方向外周面が変形することはない。また、径方向の収縮が軸方向に均一かつスムーズに行なわれるため、外径寸法が軸方向にも一定な所望寸法のPTFE押出成形品を精度良く得ることができる。

第7図は、本発明の他の実施例を示すもので、前記滑り層Sを、金網6cにより形成したものである。このような金網6cは、そのワイヤー1本1本が断面円形をしているので、これを滑り層Sとして使用すれば、成形物2との接触状態は点接触となり、動摩擦あるいは摺動抵抗は小さくなり、前記カーボン層6bと同様に成形物2との摩擦抵抗のないものとすることができます。この金網6cの網目の大きさとしては、例えば30~60メッシュ程度のものが好ましい。なお本発明では、こ

のような金網のみで焼成管6を構成するようにしても良い。

第8図は、さらに本発明の他の実施例を示すもので、前記焼成金型本体6aの内周面にプラスチック仕上げを施すことにより、前記滑り層Sとしての細かな凹凸面6dを形成したものである。このような凹凸面6dも、成形物2との接触状態は略点接触となり、動摩擦あるいは滑動抵抗は小さくなり、成形物2との摩擦抵抗のないものとすることができる。

また、第9図に示すように金型6自身をエンボス加工された筒体で構成し、内周面に多数のエンボス6eを形成するようにしても良い。エンボス6eの形状は、成形品と点接触となるように半円形状であることが好ましい。また、エンボス6eのピッチは0.4~5.0mmが好ましく、エンボス6eが形成されている面積は全内周面積に対して20~60%が好ましい。エンボス6eの山の高さは0.1~2.0mm程度が好ましい。

さらに第10図に示すように、金型6の周面に

状であっても良い。

発明の効果

このような本発明に係るPTFE樹脂成形品の製造方法によれば、押出機から押出されたPTFE樹脂ペースト押出成形物を、焼成金型内に挿入した状態で、焼成金型を水平に配置し、この焼成金型を回転させつつ、焼成するようにしているので、焼成時に成形物が熱膨張したとしても、その径方向外方の膨張は焼成金型の内周面によって制限され、その後の成形品の冷却に伴う成形品の収縮が均一となり、しかも、収縮に際して金型が水平に配置してあると共に回転されるようになっているので、成形物の自重による軸方向の外径寸法のばらつきは少なくなる。また、焼成金型を回転させてるので、水平に配置してある成形物の頂部が自重などにより陥没することがなく、成形物断面の真円度が低下することもない。したがって、軸方向にも外径寸法が一定な所望形状及び所望寸法のPTFE樹脂成形品を、精度良くしかも容易かつ低成本で製造することが可能になる。

多数の貫通孔6fを設けて、滑り層Sを構成するようにしても良い。このようにすれば、成形物2の表面と焼成金型6との接触面積が少なくなり摩擦抵抗が減少する。貫通孔の孔径は特に限定されないが0.1~3.0mm、好ましくは0.5~1.5mmが良い。また、開孔率は全内周面積に対して20~60%が好ましい。

本発明では、このようなエンボス6eまたは貫通孔6fが形成された管体を焼成金型自体として用いても良いが、別途金型本体を準備し、この金型本体内に挿入することにより、焼成金型を構成するようにしても良い。

特に第7~10図に示す滑り層Sを有する焼成金型の場合は、滑り層Sの通気性が優れたものとなるので、成形物2と滑り層Sとの間の一部に空気溜りが形成されることではなく、この空気溜りによって外周面を変形させることもない。

また、本発明により製造されるPTFE樹脂成形品は、チューブ形状に限らず、中実柱形状、ペローズ形状、補強材との積層形状等のあらゆる形

以下、本発明を、より具体的な実施例に基づき説明する。

実施例1

PTFE粉末（テフロン（登録商標）6J）に押出助剤（アイソバーE）を約20重量%加えて混合し、これを5kgf/cm²で予備成形した後、内径113mmの口金を有する押出機用ダイから呼び寸法100A（外径114mm、内径110mm）、長さ7.5mの未焼成PTFEチューブを押出した。

次いで、このチューブを、第9図に示すようなエンボスが形成してあり内径117.0mm、長さ7.5mの焼成金型内に挿入した。エンボスは、焼成金型の内周面の全面積に対して約35%の面積で均一に形成しており、エンボスの山の高さは約0.1mmであった。その後、焼成金型は、加熱炉内に、第3図に示すような状態で水平に且つ回転自在に設置した。次に、加熱炉外に設けた油冷機付モータ30を駆動して駆動軸26を約4rpmで運転して回転し、その状態で加熱炉内を加熱し、約370℃で未焼成チューブを焼成した。

焼成後に室温まで冷却した PTFE チューブの外径寸法のバラツキ、偏平度等を表 1-A および表 2-A に示す。

実施例 2

PTFE 粉末 (テフロン (登録商標) 6J) に押出助剤 (アインバー E) を約 20 重量 % 加えて混合し、これを 5 kgf/cm^2 で予備成形した後、内径 217 mm の口金を有する押出機用ダイから呼び寸法 200A (外径 216 mm、内径 209 mm)、長さ 6.5 m の未焼成 PTFE チューブを押出した。

次いで、このチューブを、第 9 図に示すようなエンボスが形成してあり内径 221.0 mm、長さ 6.5 m の焼成金型内に挿入した。エンボスは、焼成金型の内周面の全面積に対して約 35 % の面積で均一に形成しており、エンボスの山の高さは約 0.1 mm であった。その後、焼成金型は、加熱炉内に、第 3 図に示すような状態で水平に且つ回転自在に接着した。次に、加熱炉外に設けたモータ 30 を駆動して駆動軸 26 を約 12 rpm で連続して回転し、その状態で加熱炉内を加熱し、約 370

比較例 3

実施例 2 で押出した未焼成 PTFE チューブを焼成管に挿入せず、フックにつるした状態で、助剤を乾燥させた後、加熱炉にいれ、チューブを垂直に吊した状態で 370 ℃ の温度で焼成した。

室温まで冷却した後、焼成された PTFE チューブの外径寸法のバラツキ偏平度等を表 1-B および表 2-B に示す。

て未焼成チューブを焼成した。

焼成後に室温まで冷却した PTFE チューブの外径寸法のバラツキ、偏平度等を表 1-B および表 2-B に示す。

比較例 1

実施例 1 で押出した未焼成 PTFE チューブを焼成管に挿入せず、フックにつるした状態で、助剤を乾燥させた後、加熱炉にいれ、チューブを垂直に吊した状態で 370 ℃ の温度で焼成した。

室温まで冷却した後、焼成された PTFE チューブの外径寸法のバラツキ偏平度等を表 1-A および表 2-A に示す。

比較例 2

内周面に 30 ~ 60 メッシュの金網が形成された内径 118 mm の焼成管に、未焼成 PTFE チューブを挿入した後、実施例 1 と同一条件にて助剤の乾燥および PTFE の焼成を行なった。

冷却後、焼成された PTFE チューブの外径寸法のバラツキ偏平度等を表 1-A および表 2-A に示す。

表 1-A (外径寸法分布率) 100A

試験料	測定位置					最大外径寸法
	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	
比較例 1	104.0	106.5	110.0	112.5	114.0	△10.0
比較例 2	99.3	99.3	100.0	101.0	103.2	△3.9
実施例 1	105.2	105.8	106.0	105.0	104.9	△1.1

(注) (イ) ~ (ホ) は、それぞれ焼成後のチューブの左端から 140 mm 毎の外径寸法 (単位 mm) である。

表1-B (外径寸法分布表) 200A

試 料	測定位置		(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	最大外径寸法差
	比較例 3	実施例 2	204.5	207.3	209.1	212.0	214.0	
			198.0	197.1	197.4	198.4	198.0	△ 1.3

(注) (イ) ~ (ホ) は、それぞれ焼成後のチューブの左端から
1000mm毎の外径寸法 (単位 mm) である。

表2-A (偏平度) 100A

試 料	(イ)			(ロ)			(ハ)			(ニ)			(ホ)			$\frac{ X-Y }{X}$ の平均
	X	Y	$\frac{ X-Y }{X}$													
比較例 1	103.0	102.1	0.0087	111.7	99.5	0.1092	113.0	102.7	0.0912	122.5	97.5	0.2041	123.9	98.1	0.2082	0.1243
比較例 2	99.9	97.3	0.0260	99.2	97.6	0.0161	100.3	98.3	0.0199	101.5	99.5	0.0197	105.5	99.7	0.0550	0.0273
実施例 1	105.5	103.5	0.0190	106.0	104.4	0.0151	106.1	104.5	0.0151	105.2	103.7	0.0143	105.6	103.1	0.0237	0.0174

(注) (イ) ~ (ホ) は、表1と同じ測定位置での最大外径値 (X) と、最小外径値 (Y) である。

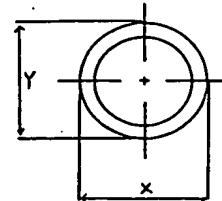
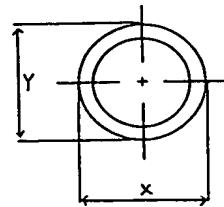


表2-B (偏平度) 2.00A

測定位置 試料	(イ)			(ロ)			(ハ)			(ニ)			(ホ)			$\frac{ X-Y }{X}$ の平均
	X	Y	$\frac{ X-Y }{X}$													
比較例3	214.7	199.2	0.0722	216.7	198.0	0.0863	221.0	195.4	0.1158	224.0	192.8	0.1393	225.3	198.2	0.1203	0.1068
実施例2	202.9	196.4	0.0320	200.0	191.4	0.0430	199.0	192.4	0.0332	200.0	193.8	0.0310	200.0	194.0	0.0300	0.0338

(注) (イ) ~ (ホ) は、表1と同じ測定位置での最大外径値 (X) と、最小外径値 (Y) である。

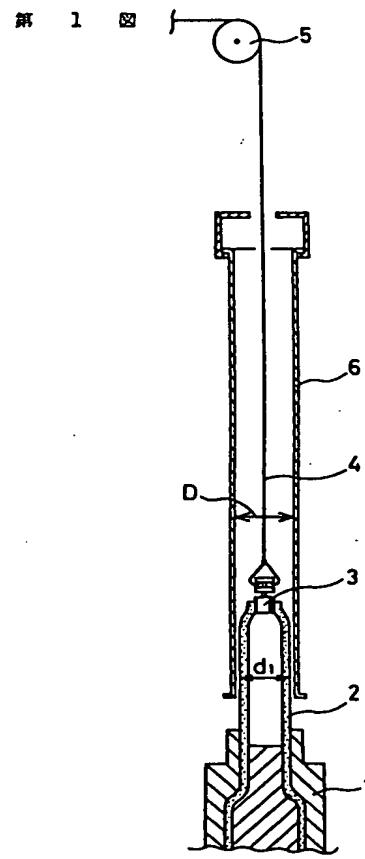


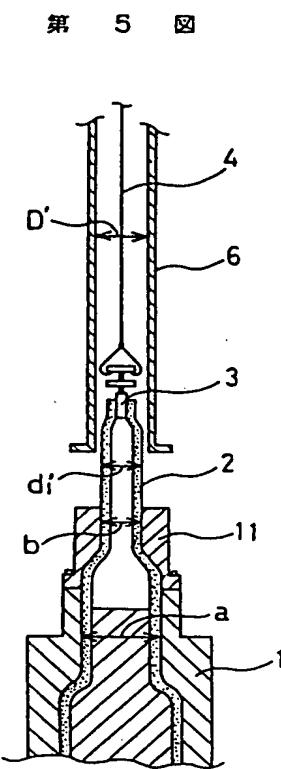
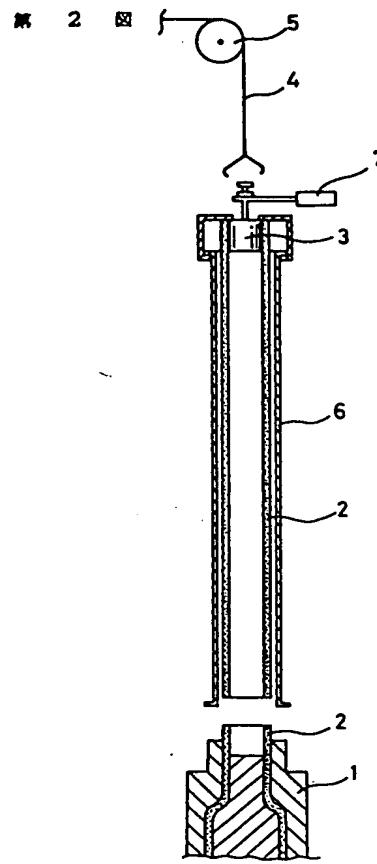
4. 図面の簡単な説明

第1~4図は本発明の一実施例に係るP T F E樹脂成形品の製造方法の各工程を示す概略断面図、第5図は本発明の他の実施例に係るP T F E樹脂成形品の製造方法を示す概略断面図、第6~9図は本発明の他の実施例で用いる焼成金型の要部断面図、第10図は本発明のさらにその他の実施例で用いる焼成金型の要部斜視図である。

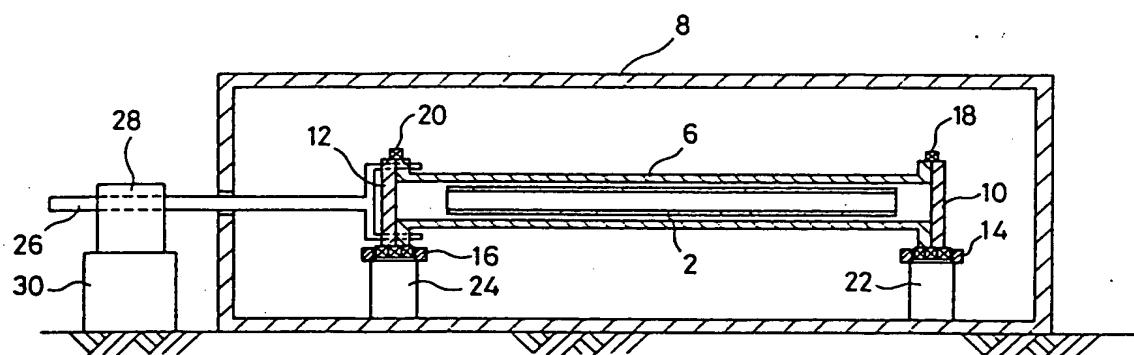
- 1 … ダイ 2 … ベースト押出し成形物
- 2 a … P T F E樹脂成形品
- 6 … 焼成金型 6 a … 焼成金型本体
- 6 b … カーボン層 6 c … 金網
- 6 d … 凹凸面 6 e … エンボス
- 6 f … 貫通孔 8 … 加熱炉
- 11 … サイジング用ダイ S … 滑り層

特許出願人 日本バルカーワークス株式会社
代理人 弁理士 鈴木俊一郎
代理人 弁理士 前田均

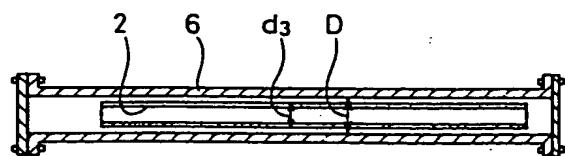




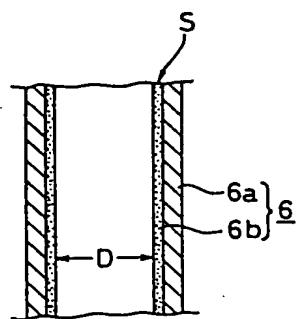
第 3 図



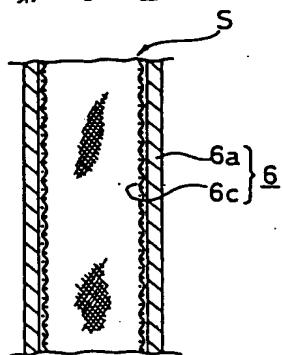
第 4 図



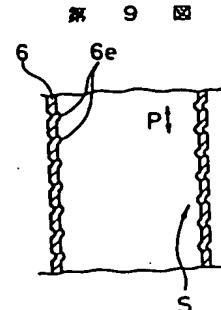
第 6 図



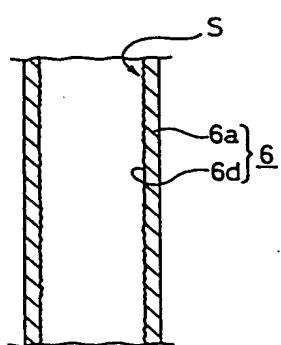
第 7 図



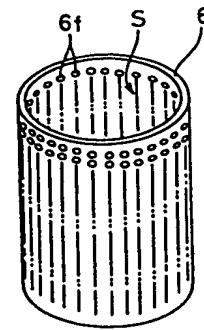
第 9 図



第 8 図



第 10 図



MANUFACTURE OF FLUORORESIN BAKED BODY

Patent Number: JP6262693

Publication date: 1994-09-20

Inventor(s): IDEMORI KENJIROU; others: 02

Applicant(s): DAIKIN IND LTD

Requested Patent: ■ JP6262693

Application Number: JP19930050913 19930311

Priority Number(s):

IPC Classification: B29C69/02 ; B29C45/00 ; B29C67/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To manufacture a fluororesin baked body with a complex shape through a simple manufacturing process by mixing fluororesin powder and at least a kind of low temperature decomposition binder, and subjecting the mixture to injection-molding, and then baking the molded body after a degreasing treatment.

CONSTITUTION: A mixture is made by blending a powder of fluororesin, e.g. PTFE (polytetrafluoroethylene), PEA (tetrafluoroethylene/- perfluoroalkylvinylether copolymer), FEP (tetrafluoroethylene /hexafluoropropene copolymer) and at least a kind of low temperature decomposition binder. The mixture is subjected to injection molding, and then the molding is baked after a degreasing treatment, thereby obtaining a baked body with a desired shape. In the manufacture described above, for fluororesin, one having a melting viscosity of 10<5>-10<13> poise is used, and for a low temperature binder, an organic binder having a decomposition temperature of 100-320 deg.C is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-262693

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C	69/02	7344-4 F		
	45/00	7344-4 F		
	67/04	7344-4 F		
// C 0 8 L	27/18	L G K	9166-4 J	
B 2 9 K	27:12			

審査請求 未請求 請求項の数4 (全8頁)

(21) 出願番号	特願平5-50913	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅 田センタービル
(22) 出願日	平成5年(1993)3月11日	(72) 発明者	出森 健二郎 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工 業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	山口 貞充 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工 業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	左右田 義浩 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工 業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】フッ素樹脂焼結体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 所望の形状のフッ素樹脂焼結体を効率的にう
る方法を提供する。

【構成】 フッ素樹脂の粉末と少なくとも1種の低温分
解性バインダーを混合し、混合物を射出成形したのち、
成形体を脱脂処理してから焼結することを特徴とするフ
ッ素樹脂焼結体の製造法。

射出成形を用いてる。

射出成形と射出成形を用いてる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂の粉末と少なくとも1種の低温分解性バインダーを混合し、混合物を射出成形したのち、成形体を脱脂処理してから焼結することを特徴とするフッ素樹脂焼結体の製造法。

【請求項2】 前記フッ素樹脂の溶融粘度が 10^6 ～ 10^{13} ポアズである請求項1記載のフッ素樹脂焼結体の製造法。

【請求項3】 前記フッ素樹脂がPTFE、PFAまたはFEPである請求項1または2記載のフッ素樹脂焼結体の製造法。

【請求項4】 前記低温分解性バインダーが分解温度 100 ～ 320 ℃の有機系バインダーである請求項1、2または3記載のフッ素樹脂焼結体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、効率的な射出成形法を利用してポリテトラフルオロエチレン(PTFE。以下同様)などのフッ素樹脂の焼結体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来、実用化されているPTFE樹脂は、溶融状態となる 380 ℃においても溶融粘度が 10^{11} ポアズと極めて高いために押出成形や射出成形により任意の形状の成形体とすることはできない。

【0003】 よって、ある形状の焼結体をえようとするばあい、まず、原料のPTFE樹脂粉末を常温でそのまま予備成形し、予備成形体をPTFE樹脂の融点以上である 360 ～ 390 ℃に加熱して焼結する。予備成形には圧縮成形法、ラム押出成形法、押出助剤を用いるペースト押出法などが用いられるが、いずれの方法も形状自由度が乏しいので、所望の形状の焼結体をうるために、焼結された予備成形体を切削加工している。

【0004】 このように加工サイクルが長いので、所望の形状のPTFE樹脂焼結体の製造はコストが高くつく。また、複雑な形状のばあい切削加工が困難である。

【0005】 これらの問題は、PTFE以外の溶融粘度が 10^6 ～ 10^{13} ポアズのフッ素樹脂についても存在する。

【0006】 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、所望の形状のフッ素樹脂焼結体を効率的にうる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、フ

ッ素樹脂粉末と少なくとも1種の低温分解性バインダーを混合し、混合物を射出成形したのち、成形体を脱脂処理してから焼結することを特徴とするフッ素樹脂焼結体の製造法に関する。

【0008】

【作用および実施例】 本発明の製造法によれば、それ自体は射出成形が困難な溶融粘度が 10^6 ～ 10^{13} ポアズのフッ素樹脂も射出成形を利用してフッ素樹脂焼結体とすることができる。それ以外の溶融粘度のフッ素樹脂も、使用するバインダーの分解温度より融点が高いということを条件に用いることができる。

【0009】 本発明において溶融粘度とは、PTFEのばあいは、サーモフレックス試料下位置TMA(理学電機(株)製)を用いてつぎの方法により測定した比溶融粘度、PTFE以外のフッ素樹脂のばあいは、キャビラリーフローテスタ(株島津製作所製)を用いてつぎの方法により測定した溶融粘度を意味する。

【0010】 測定方法(1)；PTFEのばあい：比溶融粘度(温度 380 ℃、荷重 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$)

20 「サーモフレックス試料下位置TMA」(理学電機(株)製)を用いて以下の手順でクリープ試験を行ない測定する。

【0011】 まず、試料をつぎの方法で作製する。内径 50mm の円筒形の金型に、 80g の粉末を紙片に挟んで充填し、約 30 秒間徐々に圧力をかけて最終圧力約 $352\text{kg}/\text{cm}^2$ となるようにし、この圧力に 2 分間保つ。つぎに金型から成形体を取り出し、 371 ℃に昇温した空気電気炉中で 90 分間焼成し、つづいて 1 ℃/分の速度で 250 ℃まで降温し、この温度で 30 分間保つた後取り出す。この円柱形の焼成体を側面に沿って切削加工し、厚さ 0.5mm の帯状シートをうる。

【0012】 このシートから、幅 4mm ～ 5mm 、長さ 15mm の小片を切り取り、幅と厚さを正確に測定し、断面積を計算する。小片の両端に試料装着金具を装着間距離が 1.0cm になるように取り付ける。この金属一試料のアセンブリーを円柱状の炉に入れ、 20 ℃/分の速度で室温から 380 ℃にまで昇温し、この温度(380 ℃)を保持する。約 5 分間保持したのち、約 15g の負荷をかける。伸びの時間変化の曲線から、負荷後の 60 分～ 120 分の間の伸びを読み取り、時間(60分)に対する割合を求める。比溶融粘度は、つぎの関係式から計算する。

【0013】

【数1】

$$\eta = \frac{W \times L_r \times g}{3 \times (dL_r/dT) \times A_r}$$

但し、 η = 比溶融粘度 (ポアズ)

W = 引っ張り荷重 (g)

L_r = 試料の長さ (380°C) (cm)

g = 重力の定数 980cm/秒²

dL_r/dT = 60分～120分の間の伸びの時間に対する割合
(cm/秒)

A_r = 試料の断面積 (380°C) (cm²)

ここで、別に求めた熱膨張の測定から、L_r/A_rは次式を用いて計算することができる。

L_r/A_r = 0.80 × L (室温での長さ)

/ A (室温での断面積)

【0014】測定方法 (2) ; PTFE以外のフッ素樹脂の溶融粘度を測定する。

脂のばい: キャビラリーフローテスタ (株) 島津製
作所製) を用いて、各フッ素樹脂を以下の温度・荷重で*20 【表1】

表 1

フッ素樹脂	温 度 (°C)	荷 重 (kg/cm ²)
PFA	380	7
FEP	380	7
PCTFE	240	100
PVDF	230	7
ETFE	300	7
ECTFE	300	7

【0016】溶融粘度が 10^6 ~ 10^{13} ポアズのフッ素樹脂としては、たとえば、テトラフルオロエチレン (TFE)、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロベン、クロロトリフルオロエチレンもしくはビニリデンフルオライドの単独重合体またはそれらの2種以上からなる共重合体、あるいはTFEとエチレンとの共重合体、クロロフルオロエチレンとエチレンとの共重合体などがあげられる。具体的には、PTFE、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロベン共重合体 (FEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン/テトラフルオロエチ

レン共重合体 (ETFE)、クロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体 (ECTFE) などがあげられる。より好ましくは、PTFE、PFA、FEPがあげられる。その理由は、使用する低温分解性バインダーの分解温度とフッ素樹脂の融点の温度差が大きく、脱脂、焼結が容易に行なわれるからである。

【0017】溶融粘度が 10^6 ポアズ未満のフッ素樹脂は、従来より通常行なわれている射出成形が可能であり、 10^{13} ポアズを超えるフッ素樹脂は脱脂、焼結後の融着がやや困難である。

【0018】PTFE樹脂粉末には、たとえばTFEの単独重合体、2重量%以下の共重合性单量体で変性されたTFEの共重合体の粉末が含まれる。この変性剤とし

では、炭素数3～6のパーカルオロアルケン（たとえばヘキサフルオロプロピレン）、炭素数3～6のパーカルオロ（アルキルビニルエーテル）（たとえばパーカルオロ（プロピルビニルエーテル））などがあげられる。これら変性共重合体は、PTFE単独重合体と同様に、通常の方法で押出成形、射出成形することはできない。粉末の平均粒子径は1000μm以下、好ましくは0.01～500μm、より好ましくは0.1～50μmである。平均粒子径が1000μmより大きいと接触面積が小さくなり機械的強度が低下する傾向にある。

【0019】前述のフッ素樹脂粉末に混合される低温分解性バインダーは、射出成形工程を円滑に進行させるように機能するものである。すなわち、射出成形時において、可塑化されたバインダーの流動特性により、溶融粘度が高くてそれ自体は流動しないフッ素樹脂粉末に流動性が与えられ、金型内部にフッ素樹脂粉末が良好に導かれ、また、バインダーが冷却固化すると、その分子間凝集力によりフッ素樹脂粉末が金型の形状に固定される。脱脂時においては、バインダーは加熱により容易に熱分解し、炭化物、灰分を残さず除去することができるが、バインダーが溶剤に易溶のばあいは、溶剤抽出を行なつてからバインダーを熱分解により除去することもできる。脱脂後の成形品は多孔質体である。また、焼結時には、フッ素樹脂が溶融し、全体が均一に収縮して焼固まり、フッ素樹脂の高密度体がえられる。この均一収縮のためには、バインダーはフッ素樹脂粉末を均一に分散できるものであることが好ましい。

【0020】この低温分解性バインダーとしては、分解温度100～320℃の有機系バインダーが好ましい。分解温度が150～300℃のものがより好ましい。ここで、分解温度は、熱重量測定装置を使用し、空気中で昇温速度を10℃/分として測定した分解開始温度を意味する。分解温度が320℃より高くなるとバインダー除去のための脱脂処理において分解温度以上に加熱したときにフッ素樹脂が溶融して脱脂が困難になり、100℃より低くなるとバインダーが揮発しやすくなり射出成形できなくなる傾向がある。これらの条件を満たす低温分解性バインダーとしては、たとえばフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ステアリン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸オクチル、ポリエチレングリコール、パラフィンワックス、低分子量ポリα-メチルスチレン、低分子量ポリオキシメチレン、スチレンオリゴマー、エチレンオリゴマー、プロピレンオリゴマーなどをあげることができる。射出成形時の離型性や脱脂のしやすさなど、取扱いやすさの点で、より好ましくはステアリン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメ

タクリル酸オクチル、ポリエチレングリコール、パラフィンワックス、低分子量ポリα-メチルスチレン、低分子量ポリオキシメチレンなどがあげられる。

【0021】これらの有機系バインダーは、単独または2種以上組み合わせて使用してもよく、熱分解により脱脂されるが、溶剤に易溶のばあいには、溶剤でほとんどのバインダーを抽出除去したのち、残りを熱分解により脱脂することもできる。

【0022】バインダーは1種類であると、溶剤抽出によるバインダーの回収や加熱脱脂時の温度プログラム設定が簡素化できるが、2種類以上用いてもよく、つぎに説明するように溶融粘度が著しく低いバインダーと高いバインダーの2種類を用いることがある。

【0023】たとえばPTFE樹脂粉末は射出時の剪断応力により樹脂が容易にフィブリル化する。PTFE樹脂がフィブリル化した状態で脱脂操作を行なうと成形体が変形し希望の形状のものがえられなくなることがある。前記バインダーのうち溶融粘度が著しく低いバインダーは、このPTFEのフィブリル化を抑制する効果がある。溶融粘度が著しく低いバインダーとしては、パラフィンワックス、ポリエチレングリコールなどがあげられる。しかし、脱脂工程に入ると、たとえばパラフィンワックスは200℃あたりから主鎖がランダムに分解して分子量の高い分解物から低い分解物までを形成する特性があり、脱脂処理の際に低分子量分解物のみがガス揮散する。高分子量分解物も、その後次第に分解していく、最終的にガス揮散できる分子量まで到達するが、長時間を要し、射出成形の長所である迅速成形の要素が打ち消されてしまう可能性がある。一方、前述のバインダーのうちポリα-メチルスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸オクチルなどの粉末は結合剤的効果はあるものの溶融粘度が150℃で10ポアズ以上と高いため、PTFE樹脂をフィブリル化させる欠点がある。しかし、加熱による熱分解機構が鎖鎖反応的で、モノマー単位に分解する特性があるために分解速度が比較的速く、短時間で脱脂を終了させることができる。したがって、前述の溶融粘度が著しく低いバインダーと前述の溶融粘度が高いバインダーを互いの欠点を補うために適当な割合で配合して使用することにより射出の際のPTFEのフィブリル化を抑制しつつ脱脂処理を短時間で行なうことが好ましい。溶融粘度が著しく低いバインダーと高いバインダーの配合割合は、それぞれのバインダーの種類によるが、100:0～0:100、好ましくは100:1～1:100である。

【0024】前述の低温分解性のバインダーの使用量はフッ素樹脂粉末との合計重量を基準に合計で13～80重量%、好ましくは18～50重量%、より好ましくは20～40重量%に設定される。使用量が13重量%よ

り少ないと、円滑に射出を行なうことができず、80重量%より多いと脱脂処理に長時間を要し、かつ成形体の引っ張り強度などの機械的特性が低下する。

【0025】また、射出成形するフッ素樹脂粉末と低温分解性バインダーの混合物に、さらにステアリルアミン、ステアリン酸、ポリエチレングリコールドデシルエーテル、パフルオロオクチルエチルステアレートなどの分散剤やガラス繊維、カーボン繊維などのフィラーを加えてもよい。

【0026】フッ素樹脂粉末と低温分解性バインダーとの混合物は、たとえば、低温分解性バインダーをそのまま（ドライブレンド）、または適当な溶媒に溶解してフッ素樹脂粉末に添加して、たとえばスクリーワンモーターなどで混合することによりえられる。フィブリル化の起りにくく、フッ素樹脂については、低温分解性バインダーとフッ素樹脂粉末とを、ロール、ニーダーなどの混練機で混ぜてもよい。適当な溶媒としては、n-ヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、イソプロピルアルコール（IPA）、トルエン、キシレンなどがあげられる。さらに、分散剤やフィラーなどを加えるばあいも、通常の方法により添加混合されるが、前述のような有機系溶媒に分散剤などを溶解して添加することができる。

【0027】フッ素樹脂粉末と低温分解性バインダー、および要すれば分散剤やフィラーなどからなる混合物は、バインダーの滑剤効果のために、測定方法（2）により測定した溶融粘度が $10 \sim 10^6$ ポアズ、特に $10^2 \sim 10^4$ ポアズであることが好ましい。

【0028】えられた混合物の射出成形の方法は特に制限されないが、射出温度はバインダーの融点以上、特に $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度とすることが好ましい。

【0029】つぎに、脱脂処理により成形体中に残留する低温分解性バインダーが加熱除去される。この脱脂処理は、通常の加熱炉で行なうことができるが、特に複雑な形状の成形品の脱脂には、精密な温度、圧力などの制御機能を備えるものの方が好ましい。低温分解性バインダーは昇温段階で分解してガス揮散する。このとき昇温速度が速すぎるとガス揮散に伴って、組織が膨潤したり破壊しようとする力による変形を招くので、昇温速度は $2 \sim 3.5^\circ\text{C}/\text{時間}$ に設定することが好ましい。低温分解性バインダーが溶剤に易溶であれば、加熱による脱脂処理の前に溶剤抽出を行なうことにより、加熱による脱脂処理の工程を大幅に短縮することができる。バラフィンワックス、ポリエチレングリコールなどの低温分解性バインダーまたはステアリルアミン、ステアリン酸、ポリエチレングリコールドデシルエーテル、パフルオロオクチルエチルステアレートなどの分散剤などを使用したばあい、前述のような溶媒が用いられる。

【0030】つづいて、脱脂処理された成形体を焼結す

ることによりフッ素樹脂焼結体がえられる。焼結時の加熱温度は、原料として用いるフッ素樹脂粉末の好適な水準に設定される。

【0031】本発明の製造法によりえられる焼結体は、成形不良のばあいは、脱脂以前であれば粉碎により再使用することができる。

【0032】つぎに具体的実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】実施例1

10 バラフィンワックス（分解温度 200°C 、融点 63°C ） 25 g とフッ素系界面活性剤（ダイキン工業（株）製） 4 g を、n-ヘキサン 150 g とIPA 50 g の混合溶媒に溶解させ、これに平均粒子径 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、見掛け密度 0.29 g/cm^3 のPTFE樹脂粉末（ポリフロンTFE M-12、測定方法（1）による溶融粘度； 10^{12} ポアズ：ダイキン工業（株）製） 100 g を添加し、スリーワンモーターでゆっくり攪拌しながら 80°C で加熱乾燥した。この混合物にポリメタクリル酸ブチル（分解温度 230°C 、ガラス転移温度 60°C ）の粉末 9 g をドライブレンドで混合してコンパウンドをえた。コンパウンドの測定方法（2）による溶融粘度は 7×10^3 であった。

20 【0034】このコンパウンドを、射出成形機（（株）山城精機製作所製）を用いて、射出圧 512 kg/cm^2 、射出速度 70 mm/秒 、樹脂温度（コンパウンド温度） 90°C で射出成形して成形体をえた。つぎに、脱脂処理のために成形体を加熱炉（（株）ヤマト科学製 高温電気炉FP31型）に移し、 $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、 200°C に 20 時間維持することによりバラフィンワックスを除去した。その後、 $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温して 250°C で 5 時間維持することによりポリメタクリル酸ブチルおよびフッ素系界面活性剤の除去を行なった。また、加熱によらず、n-ヘキサン/IPA（重量比 $= 3/1$ ）を用いてバラフィンワックスおよびフッ素系界面活性剤を溶剤抽出したのち、 $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、 250°C に 5 時間維持することによりポリメタクリル酸ブチルの除去を行なった。

30 【0035】つぎに、脱脂処理した成形体を $70^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 370°C まで昇温し、その温度に 5 時間維持することによりPTFE樹脂成形体を焼結して成形体を収縮させ、所望の成形されたPTFE樹脂焼結体をえた。焼結体は、白色であり、着色されていなかった。また比重は 2.10 であった。

40 【0036】コンパウンドの配合および測定結果などを表2に示す。

【0037】なお実施例および比較例におけるコンパウンドの測定方法（2）による溶融粘度の測定条件をつぎに示す。

溶融粘度

装置：（株）島津製作所製キャビラリーフローテスター

CFT-500C
ダイ: 8 mm × 2.1 mm
荷重: 150 kg/cm²
温度: 150°C

実施例2

ガラス繊維 20 g を追加したコンパウンドを調製したほかは実施例1と同様にして PTFE樹脂焼結体をえた。コンパウンドの配合および測定結果などを表2に示す。

【0038】実施例3

測定方法(2)による溶融粘度が 5×10^6 ポアズであ

るPFAを用い、表2に示すようなコンパウンドの配合で実施例1と同様にしてPFA樹脂焼結体をえた。測定結果を表2に示す。

【0039】実施例4

測定方法(2)による溶融粘度が 10^6 ポアズであるFEPを用い、表2に示すようなコンパウンドの配合で実施例1と同様にしてFEP樹脂焼結体をえた。測定結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

表 2

項目／例	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	PTFE粉末 (粒子径25 μ m)	PTFE粉末 (粒子径25 μ m)	PTFE粉末 (粒子径25 μ m)	ガラス繊維	PTFE粉末 (粒子径30 μ m)	100 (粒子径40 μ m)	PEP粉末 (粒子径40 μ m)	100
配 合 (重量部)	PTFE粉末 (粒子径25 μ m)	100	PTFE粉末 (粒子径25 μ m)	80	バラフィンワックス	25	バラフィンワックス	25
	バラフィンワックス	25	ガラス繊維	20	ポリメタクリル酸	25	ポリメタクリル酸	25
	ポリメタクリル酸	9	バラフィンワックス	25	ポリメチル粉末	9	ポリメチル粉末	9
	ポリメチル粉末	9	ポリメタクリル酸	9	ブチル粉未	4	ブチル粉未	4
	フッ素系界面活性剤	4	ブチル粉未	9	フッ素系界面活性剤	4	フッ素系界面活性剤	4
	合 計	138	フッ素系界面活性剤	4	合 計	138	合 計	138
配合物の溶融粘度 (ボアズ)	$7 \times 10^3 / 150^{\circ}\text{C}$	$5 \times 10^3 / 150^{\circ}\text{C}$						
射出成形	可 / 90 $^{\circ}\text{C}$							
溶剤抽出	可	可	可	可	可	可	可	可
加熱脱脂	可	可	可	可	可	可	可	可
焼 精 精 体	着色	なし						
	比重	2.10	2.14	2.14	2.12	2.12	2.11	2.11
フッ素樹脂 粉末の溶解 粘度(ボアズ)	10^{12}	10^{12}	10^{12}	5×10^6	10^6	10^6	10^6	10^6
射出成形時 の温度(°C)	90	90	90	90	90	90	90	90

参考 溶融粘度(ボアズ)の測定法
PTFE単独のばあい:「比溶融粘度」法
配合物およびPTFE以外のフッ素樹脂のばあい:「キャビラリーフローテスタ」法

【0041】比較例1、2および3
表3に示すようにコンパウンドの配合を代えた以外は実施例1と同様にしてPTFE樹脂焼結体をえた。ただし、比較例2および3では射出温度(樹脂温度)250°Cで射出をおこなった。コンパウンドの配合および測定結果などを表3に示す。なお、比較例1および2において

用いたポリブチレンテレフタレートの融点は218~219°Cであり、分解温度は390°Cであり、えられた焼結体は、コンパウンドの白色とは異なる黒色に着色していた。

【0042】

【表3】

表 3

項目ノ例	比較例 1		比較例 2		比較例 3	
	PTFE粉末 (粒子径25 μm)	PTFE粉末 (粒子径25 μm)	PTFE粉末 (粒子径25 μm)	PTFE粉末 (粒子径25 μm)	合計	合計
配 合 (重量部)	ポリブチレン テレフタレート フッ素系界面活性剤	100 80 4	ポリブチレン テレフタレート フッ素系界面活性剤	80 4	100 80 4	100 100
	合計	184	合計	184	合計	184
配合物の 溶融粘度 (ボアズ)	測定不可/150°C	5 × 10 ⁴ /250°C	測定不可/250°C	測定不可/250°C	測定不可/250°C	測定不可/250°C
射出成形	不可/90°C	可/250°C	可/250°C	可/250°C	不可/250°C	不可/250°C
溶剤抽出	—	不可	不可	—	—	—
加熱脱脂	—	不可	不可	—	—	—
焼結体	着色	—	—	—	—	—
	比重	—	—	1.52	—	—
フッ素樹脂 粉末の 溶融粘度 (ボアズ)	1012	1012	1012	1012	1012	1012
射出成形時の 射出成形温度 (°C)	90	250	250	250	250	250

備考 溶融粘度(ボアズ)の測定法
PTFE単独のばあい:「比溶融粘度」法
配合物およびPTFE以外のフッ素樹脂のばあい:「キャビラリーフローテスター」法

【0043】

【発明の効果】本発明の方法によれば、成形を射出成形により行なうので、切削加工では成形困難な複雑な形状のフッ素樹脂焼結体をううことができる。また、切削加工工程を適用しないために、余分な樹脂を削り取る無駄がなく、製造工程も簡略化されるので製品の大幅なコスト

トダウンが可能である。

【0044】本発明によれば、フッ素樹脂の融点以下の温度で溶融し射出成形するので、フッ素樹脂は1種のフィラーとみなされ、低温分解性バインダーが流動性、保形性を付与する。このとき、バインダーが室温で固体であれば離型性もよくなる。